

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 903 354 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
24.03.1999 Bulletin 1999/12

(51) Int. Cl.⁶: **C08C 19/22**, C08F 279/02,
C08F 293/00, C08L 51/04

(21) Numéro de dépôt: **98116845.3**

(22) Date de dépôt: **07.09.1998**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **19.09.1997 FR 9711693**
29.05.1998 FR 9806795

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**
92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)

(72) Inventeurs:
• **Boutillier, Jean-Marc**
64000 Pau (FR)
• **Forges, Nathalie**
64000 Pau (FR)

(54) **Polymère vinylaromatique choc obtenu à partir d'un caoutchouc porteur d'un groupement générateur d'un radical libre stable**

(57) L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique et des particules de caoutchouc, ledit procédé comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence d'un caoutchouc comprenant un groupement générateur d'un radical libre stable.

Le procédé selon l'invention permet l'obtention de morphologies différentes de celles du salami, comme la morphologie labyrinthe, oignon ou capsule, par exemple dans le but d'augmenter la brillance du polymère vinylaromatique choc.

EP 0 903 354 A1

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition de polymère vinylaromatique choc, c'est-à-dire d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique et des particules de caoutchouc.

[0002] Selon l'art antérieur, les particules de caoutchouc peuvent se présenter sous différentes morphologies. Les morphologies suivantes peuvent être obtenues :

- la morphologie de type "salami", ce qui signifie que la particule de caoutchouc contient plusieurs occlusions, généralement sensiblement sphériques, mais non concentriques, de polymère vinylaromatique,
- la morphologie de type "labyrinthe", ce qui signifie que la particule de caoutchouc contient plusieurs occlusions allongées, courbées, généralement non sphériques, généralement dissymétriques, de polymère vinylaromatique,
- la morphologie de type "oignon", ce qui signifie que la particule de caoutchouc est sensiblement sphérique et contient, concentriquement par rapport à elle-même, plusieurs occlusions de polymère vinylaromatique contenues les unes dans les autres,
- la morphologie de type "capsule", ce qui signifie que la particule de caoutchouc, généralement sensiblement sphérique, contient une seule occlusion de polymère vinylaromatique.

[0003] Les morphologies "salami", "labyrinthe" et "oignon" peuvent être appelées morphologies "multi-occlusions". Elles sont généralement sensiblement plus grosses que les capsules.

[0004] Ces morphologies jouent sur les propriétés choc et la brillance des compositions de polymère vinylaromatique. L'influence de cette morphologie sur la brillance, par ordre croissant de brillance est le suivant : salami, puis labyrinthe ou oignon, puis capsule.

[0005] Généralement, plus une particule contient d'occlusions, plus elle est grosse. C'est pourquoi, les particules de caoutchouc augmentent de taille généralement dans l'ordre suivant : capsule, puis labyrinthe ou oignon, puis salami. C'est la raison pour laquelle, on peut penser pouvoir augmenter la brillance d'une composition de polymère vinylaromatique choc en réduisant la taille des particules de caoutchouc qu'elle contient.

[0006] Suivant les propriétés finales visées du matériau, en particulier sa résistance au choc et sa brillance, on peut être amené à combiner au sein du même matériau des particules de différentes morphologies, et par exemple, jouer sur le rapport capsules/multi-occlusions. En particulier, un matériau dont la masse des particules de caoutchouc est majoritairement constituée de capsules et dont le reste de la masse des particules, par exemple 5 à 40 %, est constitué de multi-occlusions, présente un bon compromis choc/brillance.

[0007] Si l'on souhaite obtenir un polymère ou copolymère vinylaromatique choc particulièrement brillant, on peut être amené à rechercher des conditions de préparation conduisant exclusivement à la morphologie capsulaire.

[0008] Selon l'art antérieur, les morphologies différentes de celles du salami, c'est-à-dire les morphologies de type labyrinthe, oignon ou capsules ne peuvent pas être obtenues en faisant usage d'un polydiène classique, mais seulement en polymérisant le monomère vinylaromatique en présence d'un copolymère styrène-butadiène. En particulier, selon l'art antérieur, la morphologie de type capsule ne pourrait être obtenue qu'en polymérisant du styrène en présence d'un copolymère styrène-butadiène comprenant au moins 15 et préférentiellement 40 % de styrène. Cet enseignement découle en particulier des documents suivants :

- Echte et al., J. Sci Ind. Res. 40, 659 (1981),
- EP 48389
- Echte, Rubber Toughened Plastics, C. Keith Riew Editor, American Chemical Society, Washington, 1989.

[0009] Cependant, de tels copolymères sont onéreux, et de plus doivent être introduits à de plus fortes concentrations qu'un polydiène classique dans le milieu de polymérisation, pour un taux de polydiène donné dans la composition vinylaromatique choc finale. De telles quantités de copolymère sont en outre susceptibles de nécessiter de plus grandes durées de solubilisation dans le styrène, préalablement à la polymérisation. C'est pourquoi il est souhaitable de savoir obtenir une morphologie capsule, oignon ou labyrinthe, tout en faisant usage d'un caoutchouc classique, moins onéreux, et pouvant être introduit en plus faible quantité dans le milieu de polymérisation.

[0010] Le rapport capsules/multi-occlusions recherché pour un matériau donné peut par exemple être obtenu par un mélange de quantités définies d'un polymère vinylaromatique choc ne contenant que des capsules et d'un polymère vinylaromatique choc ne contenant que des particules de type multi-occlusion.

[0011] La demande de brevet EP 0726280 enseigne qu'il est possible de réaliser un polystyrène choc par polymérisation du styrène en présence d'un caoutchouc et d'un radical libre stable. Cependant, dans les exemples de réalisation de ce document, le matériau final ne comprend pas de particules de type capsule. Les exemples de réalisation de ce document enseignent que la présence du radical libre stable lors de la polymérisation peut conduire à une augmentation de la taille des particules de caoutchouc au sein du matériau final.

[0012] Le procédé selon l'invention propose une solution pour l'obtention de morphologies différentes de celle du salami, par exemple dans le but d'augmenter la brillance du polymère vinylaromatique choc, sans qu'il ne soit nécessaire de faire appel à un copolymère styrène-butadiène, en faisant appel à un homopolybutadiène. Il n'est cependant pas exclu d'utiliser un copolymère styrène-butadiène, dès lors que l'on veut combiner l'avantage de l'usage d'un tel copolymère, et l'avantage du fait que celui-ci est porteur d'un groupement générateur de radical libre stable. Une telle combinaison permet d'utiliser un caoutchouc portant moins de groupements générateur de radical libre stable que si le caoutchouc était dérivé d'un polybutadiène sans unité de styrène en tant que comonomère.

[0013] Par morphologie différente de celle du salami, on entend au moins l'une des morphologies labyrinthe, oignon ou capsules, ou leurs combinaisons, le cas échéant combiné également au sein du même matériau avec des particules du type salami. Le procédé selon l'invention peut mener à une composition comprenant un fort taux de capsules.

[0014] Le procédé selon l'invention comprend une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence d'un caoutchouc comprenant un groupement générateur d'un radical libre stable, ci-après appelé caoutchouc porteur.

[0015] Le caoutchouc porteur est préparé préalablement à la polymérisation du monomère vinylaromatique.

[0016] Généralement, le procédé selon l'invention mène à un matériau final dont les particules de caoutchouc présentent une plus faible taille moyenne, en comparaison avec un procédé faisant intervenir un caoutchouc classique, non porteur de groupement générateur de radicaux libres stables, dans des conditions de fonctionnement par ailleurs comparables.

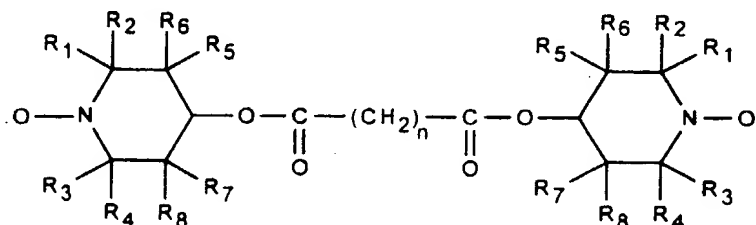
[0017] Le caoutchouc porteur peut par exemple être obtenu par un procédé comprenant une étape de traitement thermique d'un élastomère classiquement utilisé pour la préparation des polymères vinylaromatique choc, en présence d'un radical libre stable, d'un initiateur de radicaux libres capable d'arracher un proton de l'élastomère, d'un solvant, et en l'absence de monomère vinylaromatique. Un tel initiateur peut par exemple être choisi dans la liste des amorceurs de polymérisation proposés plus loin pour intervenir lors de la polymérisation selon l'invention. De préférence, l'initiateur est choisi dans la liste suivante :

tert-butyl-isopropylmonoperoxycarbonate,
tert-butyl(2 éthyl hexyl) monoperoxycarbonate,
peroxyde de dicumyle,
peroxyde de ditertiobutyle,
1,1 di(tertiobutylperoxy)cyclohexane,
1,1 di(tertiobutylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane,
tertiobutylperoxyacétate,
peroxyde de cumyle et de tertibutyle,
tertiobutylperoxybenzoate,
tertiobutylperoxy-2éthylhexanoate.

[0018] Les conditions opératoires relatives à ce traitement thermique, à savoir nature et quantités des ingrédients utilisés, température, durée, doivent de préférence être telles que l'on obtienne un caoutchouc portant en moyenne de 0,1 à 10 groupements générateurs de radical libre stable par chaîne de caoutchouc.

[0019] Si l'on souhaite la présence de capsules dans le matériau final, il est préférable que le caoutchouc porte en moyenne de 0,5 à 2 et de manière encore préférée de 0,5 à 0,9 groupements générateurs de radical libre stable par chaîne de caoutchouc. Dans ce cas, l'homme du métier est capable de rechercher les conditions opératoires pour le traitement thermique de l'élastomère, menant à un caoutchouc portant en moyenne de 0,5 à 2 ou 0,5 à 0,9 groupements générateurs de radical libre stable par chaîne de caoutchouc.

[0020] Si on a utilisé un radical libre stable bifonctionnel, c'est-à-dire possédant en deux endroits différents de sa molécule l'état de radical, comme c'est par exemple le cas de :



et si le traitement thermique a été efficace, de sorte que chaque molécule de ce radical libre stable est reliée à deux chaînes d'élastomère, on considère que l'ensemble formé par les deux chaînes d'élastomère et la molécule bifonctionnelle de radical libre stable est un caoutchouc portant en moyenne 1 groupement générateur de radical libre stable par chaîne de caoutchouc.

[0021] Ce raisonnement peut bien entendu être généralisé quelle que soit la fonctionnalité du radical libre stable.

[0022] Le traitement thermique est de préférence réalisé de façon à ce que l'initiateur de radicaux libre ait une efficacité maximale, c'est-à-dire de façon à ce que chaque radical libre qu'il est susceptible de générer arrache effectivement un proton de l'élastomère. On est sensiblement dans ces conditions si la température du traitement thermique est comprise entre $(T_{1/2} - 50^{\circ}\text{C})$ et $(T_{1/2} + 50^{\circ}\text{C})$, $T_{1/2}$ représentant la température pour laquelle le temps de demi-vie de l'initiateur est de une heure. De préférence, de façon à ne pas dégrader par réticulation l'élastomère, le traitement thermique est réalisé à moins de 150°C . De préférence, le traitement thermique est réalisé à plus de 50°C .

[0023] De préférence, l'initiateur est choisi de sorte que la température pour laquelle son temps de demi-vie est de une heure, soit comprise entre 90 et 150°C .

[0024] Si l'on représente par

(SFR) : le nombre de mole de radical libre stable,

F_{SFR} : la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,

(INIT) : le nombre de mole d'initiateur de radicaux libres,

F_{INIT} : la fonctionnalité de l'initiateur de radicaux libres, c'est-à-dire le nombre de radicaux libres que chaque molécule d'initiateur est susceptible de générer,

(ELAST) : le nombre de mole d'élastomère,

on introduit généralement les ingrédients nécessaires au traitement thermique de sorte que

$$\frac{F_{\text{INIT}} \times (\text{INIT})}{F_{\text{SFR}} \times (\text{SFR})} \text{ soit compris entre } 0,1 \text{ et } 10,$$

on introduit également généralement les ingrédients nécessaires au traitement thermique de sorte que

$$\frac{(\text{ELAST})}{(\text{SFR}) \times F_{\text{SFR}}} \text{ soit compris entre } 0,1 \text{ et } 10.$$

[0025] Le solvant peut par exemple être choisi parmi les solvants aromatiques comme le toluène, le benzène, l'éthylbenzène, ou les solvants alicycliques comme le cyclohexane. Le solvant est de préférence en quantité suffisante pour que le milieu contenant tous les ingrédients nécessaires à ce traitement thermique, soit homogène. A titre d'exemple, le solvant peut généralement être présent à raison de 25 à 95 % en poids.

[0026] Une fois préparé, le caoutchouc peut être isolé comme on le ferait avec un caoutchouc classique, par exemple après précipitation au méthanol puis filtration et séchage, puis stocké. Le séchage peut être réalisé à la pression atmosphérique ou sous vide, par exemple de la température ambiante à 150°C et plus particulièrement de la température ambiante à 60°C .

[0027] On peut cependant également ne pas l'isoler et le mettre tel quel dans le milieu de polymérisation du procédé selon l'invention pour l'obtention d'un polymère vinylaromatique choc.

[0028] Pendant l'étape de polymérisation du procédé selon l'invention, le caoutchouc porteur libère le radical libre stable, de sorte que des unités de monomère vinylaromatique peuvent s'insérer entre la chaîne de caoutchouc et le radical libre stable. Le caoutchouc est porteur de suffisamment de groupements générateurs de radicaux libres stables pour influencer sensiblement la morphologie des particules lors de l'étape de polymérisation.

[0029] Lorsque l'on augmente le taux moyen de groupements générateurs de radicaux libres stables par chaînes de caoutchouc, on augmente tout d'abord les chances de formation de labyrinthes ou d'oignons, puis, lorsque l'on augmente encore ce taux, on augmente les chances de formation de capsules.

[0030] De préférence, le caoutchouc comprend en moyenne de 0,1 à 10 groupements générateur par chaîne de caoutchouc. Il s'agit ici d'une moyenne, et l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention par exemple en polymérisant un monomère vinylaromatique en présence de deux polybutadiènes, dont l'un seulement serait porteur de groupements générateurs de radicaux libres stables. Si l'on souhaite la présence de capsules dans le matériau final, il est préférable que le caoutchouc comprenne en moyenne de 0,5 à 2 et de manière encore préférée de 0,5 à 0,9 groupements générateurs de radical libre stable par chaîne de caoutchouc.

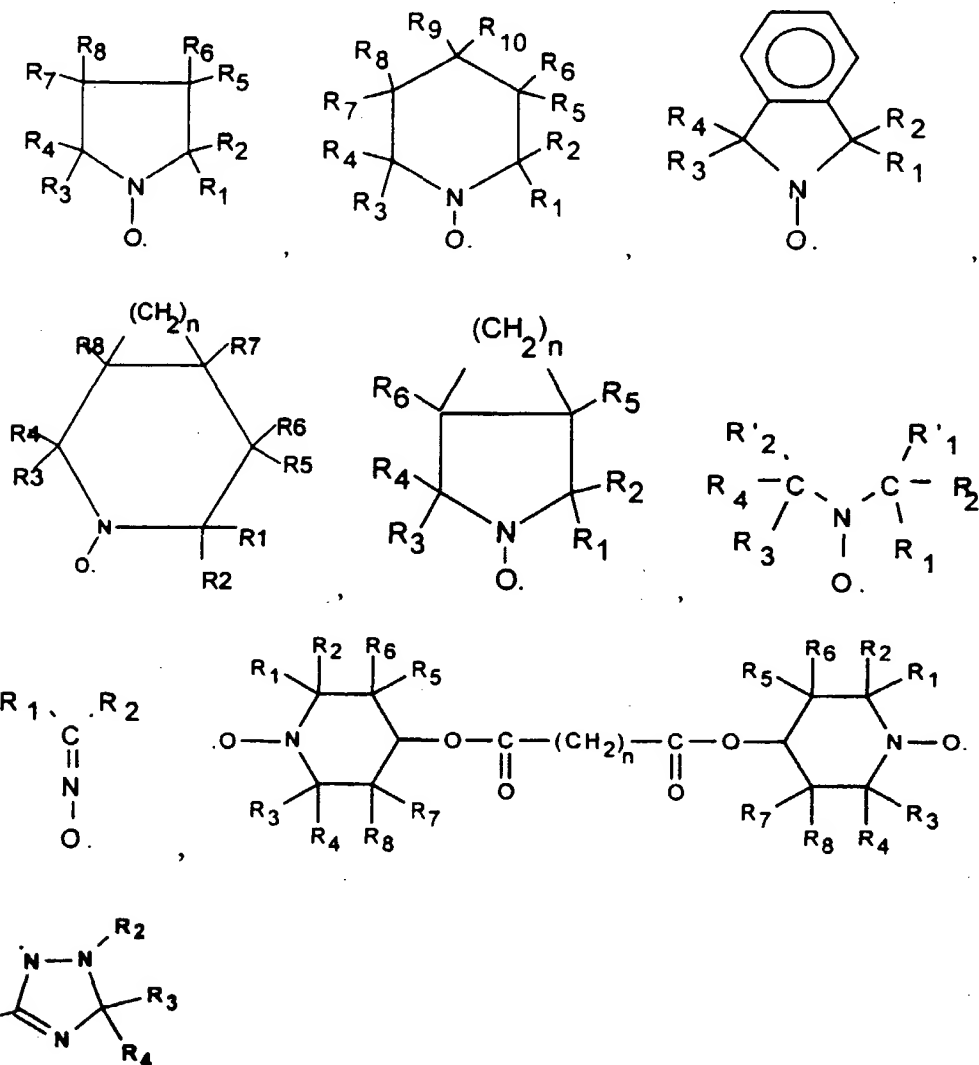
[0031] Il ne faut pas confondre un radical libre stable avec les radicaux libres dont la durée de vie est éphémère (quel-

ques millisecondes) comme les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, hydroperoxydes et amorceurs de type azo. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation. Au contraire, les radicaux libres stables tendent généralement à ralentir la polymérisation.

[0032] Généralement, un radical libre stable peut être isolé à l'état de radical à la température ambiante. Un radical libre stable est suffisamment stable pour que son état de radical libre puisse être caractérisé par les méthodes spectroscopiques.

[0033] Il est rappelé que la notion de radical libre stable est connue de l'homme du métier pour désigner un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, que le radical pur peut être manipulé et stocké sans plus de précautions à la température ambiante que le sont la majorité des produits chimiques commerciaux (voir à ce sujet D. Griller et K. Ingold, Accounts of Chemical Research, 1976, 9, 13-19, ou Organic Chemistry of Stable Free Radicals, A. Forrester et coll., Academic Press, 1968).

[0034] La famille des radicaux libres stables inclut notamment les composés agissant comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire, les radicaux nitroxydes stables c'est-à-dire comprenant le groupement $=N-O^{\bullet}$. On peut utiliser comme radical libre stable par exemple les radicaux représentés par les formules suivantes :



dans lesquelles R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 pouvant être identiques ou différents représentent un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tels qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester $-COOR$ ou un groupement alcoyle $-OR$, ou un groupement phosphonate $-PO(OR)_2$, ou une chaîne de polymère pouvant par exemple être une chaîne de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine comme de polyéthylène ou de polypropylène, mais étant de préférence une

chaîne de polystyrène, et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, pouvant être identiques ou différent, peuvent être choisis dans la même famille de groupement que celle qui vient d'être envisagée pour R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, et de plus peuvent représenter un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyde -OH, un groupement acide tel que -COOH ou -PO(OH)₂ ou -SO₃H.

5 [0035] En particulier, le radical libre stable peut être le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy commercialisé sous la marque PROXYL ou le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy, généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO.

[0036] Le radical libre stable peut également être choisi dans la liste suivante

- 10 - N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
 - N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
 - N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
 - N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
 - N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
 15 - N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
 - N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
 - 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
 - 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
 - 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

20 [0037] Hormis la présence du radical libre stable, les autres ingrédients mis en oeuvre, ainsi que les conditions de synthèse, sont ceux habituellement utilisés pour la fabrication de compositions de polymère vinyaromatique choc.

[0038] A titre d'exemple, le milieu destiné à être polymérisé dans l'étape du procédé selon l'invention peut comprendre :

- 25 • pour 100 parties en poids de monomère vinyaromatique,
 • 2 à 35 parties en poids de caoutchouc porteur, et
 • 0 à 50 parties en poids de solvant.

30 [0039] Par monomère vinyaromatique, on entend le styrène, le styrène substitué sur le groupement vinyl par un groupement alkyl tel que l'alpha-méthylstyrène ou l'alpha-éthylstyrène, le styrène substitué sur le cycle par un groupement alkyl tel que l'ortho-vinyltoluène, le para-vinyltoluène, l'ortho-éthylstyrène, le 2-4-diméthylstyrène, le styrène substitué sur le cycle par un halogène comme par exemple le 2,4-dichlorostyrène, le styrène substitué à la fois par un halogène et un groupement alkyl tel que le 2-chloro-4-méthylstyrène, ainsi que le vinyanthracène. Le styrène est un monomère vinyaromatique préféré.

35 [0040] Le caoutchouc porteur est obtenu à partir d'un élastomère que l'on a modifié pour lui faire porter un groupement générateur de radical libre stable.

[0041] Par élastomère, on entend ceux habituellement utilisés pour améliorer les propriétés chocs des polymères vinyaromatiques. Ce sont habituellement des polydiènes conjugués tels que le polybutadiène (ce qui inclut homopolybutadiène), le polyisoprène, les copolymères styrène-butadiène de type élastomère également appelés caoutchouc "SBR" ("styrène-butadiène rubber").

[0042] L'élastomère présente généralement une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en poids allant de 100 000 à 500 000. Il en va de même pour le caoutchouc porteur.

40 [0043] Le milieu de polymérisation peut également contenir au moins un solvant organique. Celui-ci est choisi de telle sorte qu'il ne bout pas dans les conditions de polymérisation et de telle sorte qu'il soit miscible avec le monomère vinyaromatique et le polymère vinyaromatique qui en dérive. On peut utiliser les hydrocarbures alicycliques tel que le cyclohexane ou de manière préférée, les aromatiques tels que le toluène, le benzène, l'éthylbenzène ou le xylène.

[0044] Le milieu de polymérisation peut de plus contenir au moins un monomère copolymérisable avec le ou les monomères vinyaromatique, comme par exemple au moins un monomère acrylique ou méthacrylique ou l'acrylonitrile.

50 [0045] On peut ajouter au milieu de polymérisation, avant ou au cours de la polymérisation, au moins un adjuvant ou initiateur de polymérisation, habituels à ce genre de préparation. Ces adjuvants peuvent être des plastifiants comme des huiles minérales, le stéarate de butyle ou le phtalate de dioctyle, des stabilisants comme des antioxydants pouvant être le phénol substitué par un groupement alkyl tel que le ditertiobutylparacrésol ou les phosphites telles que le trino-nylphénylphosphite.

55 [0046] Si un plastifiant est introduit, celui-ci peut être l'être en quantité telle qu'il soit présent dans la composition finalement synthétisée à raison de 0 à 6% en poids.

[0047] Si un stabilisant est introduit, celui-ci peut être présent dans le milieu de polymérisation à raison de 0 à 3000 ppm.

[0048] La réaction de polymérisation peut être amorcée thermiquement, sans initiateur de polymérisation ni catalyseur, ou être amorcée par un initiateur de polymérisation. Si la polymérisation est amorcée thermiquement, elle peut être réalisée entre 100 et 200° C et de préférence entre 110 à 160° C.

[0049] Si la polymérisation est amorcée par un amorceur de polymérisation, elle peut être réalisée entre 50 et 200° C et de préférence entre 90 et 160° C. L'amorceur de polymérisation peut être choisi parmi les peroxydes et hydroperoxydes organiques comme le peroxyde de dibenzoyl, le peroxybenzoate de tert-butyle, le 1,1-bis-(tertbutylperoxy)cyclohexane ou les composés azoïques tel que l'azobis-isobutyronitrile. L'amorceur de polymérisation peut également être choisi dans la liste suivante :

10 tert-butyl-isopropylmonoperoxycarbonate,
 tert-butyl(2 éthyl hexyl) monoperoxycarbonate,
 peroxyde de dicumyle,
 peroxyde de ditertiobutyle,
 1,1 di(tertiobutylperoxy)cyclohexane,
 15 1,1 di(tertiobutylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane,
 tertibutylperoxyacétate,
 peroxyde de cumyle et de tertibutyle,
 tertibutylperoxybenzoate,
 tertibutylperoxy-2éthylhexanoate.

20 [0050] L'amorceur de polymérisation peut être présent à raison de 50 à 2000 ppm sur la base du ou des monomères vinylaromatiques introduits.

[0051] Au cours de la polymérisation se produit le phénomène bien connu d'inversion de phase conduisant à la formation de particules (également appelées nodules) de caoutchouc dispersés dans une matrice de polymère vinylaromatique. Pendant cette polymérisation, l'agitation doit être suffisante pour que la dispersion des particules de caoutchouc soit uniforme.

[0052] Après polymérisation, il convient de procéder à l'élimination des espèces volatiles comme les monomères n'ayant pas réagi et l'éventuel solvant organique. Ceci peut être réalisé par des techniques conventionnelles comme par l'usage d'un dévolatiliseur fonctionnant à chaud et sous vide.

30 [0053] La teneur finale de la composition selon l'invention en caoutchouc et en polymère ou copolymère vinylaromatique dépend du degré d'avancement de la polymérisation réalisée avant élimination des espèces volatiles. En effet, si le degré d'avancement de la polymérisation est faible, l'élimination des espèces volatiles produira l'élimination d'une forte quantité de monomère vinylaromatique et la teneur finale de la composition en caoutchouc sera plus élevée.

[0054] L'avancement de la polymérisation peut être suivi grâce à des prélèvements effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur les échantillons prélevés. Par taux de solide on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200° C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. On pourra pousser la polymérisation, par exemple jusqu'à l'obtention d'un taux de solide compris entre 60 et 80 % en poids.

40 [0055] Il est préférable d'ajuster les quantités en ingrédients introduits et les conditions de fabrication pour que la composition finale contienne entre 2 et 25 % et de manière encore préférée entre 4 et 15 % de caoutchouc.

[0056] En fin de polymérisation, on obtient une composition comprenant une matrice d'un polymère vinylaromatique entourant des particules d'un caoutchouc, ladite composition comprenant également un radical libre stable et/ou un groupement générateur d'un radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère. En effet, le radical libre stable peut se trouver sous forme libre, et/ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Généralement, la tendance d'un groupement générateur de radical libre stable à libérer son radical libre stable augmente avec la température. La composition finale est donc plus ou moins riche en radical libre stable ou groupement générateur de radical libre stable, suivant l'intensité du traitement de dévolatilisation réalisé sur ladite composition et également suivant la nature du radical libre stable ou du groupement générateur d'un radical libre stable. Le traitement de dévolatilisation est d'autant plus intense que sa durée est longue et/ou sa température est élevée et/ou son vide est poussé.

50 [0057] L'invention permet donc l'obtention d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des particules de caoutchouc au moins partiellement sous la forme de labyrinthe, ladite composition comprenant un radical libre stable et/ou un groupement générateur de radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère.

[0058] L'invention permet également l'obtention d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des particules de caoutchouc au moins partiellement sous la forme d'oignons, ladite composition comprenant un radical libre stable et/ou un groupement générateur de radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère.

[0059] L'invention permet également l'obtention d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaroma-

tique entourant des particules de caoutchouc au moins partiellement sous la forme de capsules, ladite composition comprenant un radical libre stable et/ou un groupement générateur de radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère, lesdites capsules pouvant constituer la morphologie d'au moins 95 % des particules de caoutchouc.

[0060] Dans les exemples qui suivent, la structure et les propriétés des compositions obtenues ont été déterminées par les techniques suivantes :

- morphologie des particules de caoutchouc : microscopie électronique à transmission sur des coupes fines colorées par le tétraoxyde d'osmium,
- taille médiane des particules de caoutchouc : granulométrie à sédimentation (CAPA 700), après mise en solution de la matrice dans la méthyléthylcétone.

EXEMPLE 1 (COMPARATIF)

[0061] Dans un réacteur en verre de 2 l muni d'un système d'agitation et d'une régulation de température, on introduit à température ambiante 490 g de styrène, 168 g d'éthylbenzène et 70 g d'un copolymère à blocs styrène-butadiène de marque BL 6533 commercialisé par la société BAYER, ledit copolymère comportant 40 % en poids d'unités issues du styrène. On porte l'agitation à 150 révolutions par minute.

[0062] Après solubilisation totale du copolymère, la température est portée à 120°C en 30 min., puis est maintenue à cette température jusqu'à l'obtention d'un taux de solide de 60 %, toujours sous agitation. Le contenu du réacteur est alors transféré dans une étuve à la pression atmosphérique et à l'air ambiant pour poursuivre la polymérisation, tout d'abord 3 heures à 150°C, puis 2 heures à 180°C.

[0063] Les propriétés de la composition obtenue sont indiquées dans le tableau 1. L'essentiel des particules de caoutchouc, c'est-à-dire plus de 95 % d'entre elles, apparaissent sous la forme de capsules.

EXEMPLE 2 (COMPARATIF)

[0064] Dans le même réacteur que celui de l'exemple 1, on introduit à température ambiante 490 g de styrène, 168 g d'éthylbenzène et 42 g de polybutadiène de marque HX 527 commercialisé par la société BAYER. Ce polybutadiène présente une masse moléculaire moyenne en poids de 247 000 et un indice de polymolécularité de 2, une viscosité Mooney ML (1+4) à 100°C de 46.

[0065] On porte l'agitation à 150 révolutions par minute.

[0066] Après solubilisation totale du polybutadiène, on introduit à température ambiante 0,1488 g (soit $9,5 \cdot 10^{-4}$ mole) de 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy (communément appelé TEMPO) et 0,1848 g (soit $7,9 \cdot 10^{-4}$ mole) de 0-0-tertio-butyl-0-isopropyl-monoperoxy-carbonate commercialisé par la société LUPEROX sous la marque TBIC-M75. Le mélange est ensuite porté à 120°C en 30 minutes, puis est maintenu à cette température jusqu'à l'obtention d'un taux de solide de 60 %, toujours sous agitation. Le contenu du réacteur est alors transféré dans une étuve à la pression atmosphérique et à l'air ambiant pour poursuivre la polymérisation, tout d'abord 3 heures à 150°C, puis 2 heures à 180°C. Les propriétés de la composition obtenue sont indiquées dans le tableau 1. L'essentiel des particules de caoutchouc, c'est-à-dire plus de 80 % d'entre elles, apparaissent sous la forme de salamis.

EXEMPLE 3

[0067] Dans le même réacteur que celui de l'exemple 1, on introduit à température ambiante 168 g d'éthylbenzène et 42 g de polybutadiène HX 527. On porte l'agitation à 150 révolutions par minute. Après solubilisation totale du polybutadiène, on introduit $9,5 \cdot 10^{-4}$ moles de Tempo et $7,9 \cdot 10^{-4}$ mole du peroxyde TBIC-M75, et l'on porte le réacteur à 120°C pendant 2 heures sous une agitation de 50 révolutions par minute.

[0068] On ajoute alors 490 g de styrène et l'on maintient la température à 120°C jusqu'à l'obtention d'un taux de solide de 60 % sous une agitation de 150 révolutions par minute. La polymérisation est poursuivie en étuve comme pour les exemples précédents. Les propriétés de la composition obtenue sont indiquées dans le tableau 1. L'essentiel des particules de caoutchouc, c'est-à-dire plus de 95 % d'entre elles apparaissent sous la forme de capsules.

TABLEAU 1

	Exemple n°		
	1	2	3
TAUX DE POLYBUTADIENE (% EN POIDS)	6	6	6

TABLEAU 1 (suite)

	Exemple n°		
	1	2	3
TAILLE MEDIANE DES NODULES (EN VOLUME)	0,16 μm	1,43 μm	0,25 μm
MORPHOLOGIE	capsules	salamis	capsules

Revendications

- Procédé de préparation d'un caoutchouc porteur d'un groupement générateur d'un radical libre stable comprenant une étape de traitement thermique d'un élastomère en présence d'un radical libre stable, d'un initiateur de radicaux libres capable d'arracher un proton de l'élastomère, d'un solvant et en l'absence de monomère vinylaromatique, de façon à ce que le caoutchouc porte en moyenne 0,1 à 10 groupements générateurs de radical libre stable par chaîne de caoutchouc.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les conditions opératoires du traitement thermique sont telles que le caoutchouc porte en moyenne 0,5 à 2 groupements générateurs de radical libre stable par chaîne de caoutchouc.
- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les conditions opératoires du traitement thermique sont telles que le caoutchouc porte en moyenne 0,5 à 0,9 groupements générateurs de radical libre stable par chaîne de caoutchouc.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le nombre (SFR) de mole de radical libre stable, le nombre (INIT) de mole d'initiateur de radicaux libres, le nombre (ELAST) de mole d'élastomère, sont tels que :

$$\frac{F_{\text{INIT}} \times (\text{INIT})}{F_{\text{SFR}} \times (\text{SFR})} \text{ soit compris entre } 0,1 \text{ et } 10,$$

$$\frac{(\text{ELAST})}{(\text{SFR}) \times F_{\text{SFR}}} \text{ soit compris entre } 0,1 \text{ et } 10,$$

F_{SFR} représentant la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable, et F_{INIT} représentant la fonctionnalité de l'initiateur de radicaux libres, c'est-à-dire le nombre de radicaux libres que chaque molécule d'initiateur est susceptible de générer.

- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la température du traitement thermique est comprise entre $(T_{1/2} - 50^\circ\text{C})$ et $(T_{1/2} + 50^\circ\text{C})$, $T_{1/2}$ représentant la température pour laquelle le temps de demi-vie de l'initiateur est de une heure.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé entre 50°C et 150°C .
- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'élastomère est un homopolybutadiène.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'élastomère présente une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en poids allant de 100 000 à 500 000.
- Caoutchouc susceptible d'être obtenu par le procédé de l'une des revendications précédentes.
- Caoutchouc comprenant en moyenne 0,1 à 10 groupements générateurs de radicaux libres stables par chaîne de caoutchouc.

11. Caoutchouc selon la revendication 10 caractérisé en ce qu'il comprend en moyenne de 0,5 à 2 groupements générateurs de radicaux libres stables par chaîne de caoutchouc.
12. Caoutchouc selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il comprend en moyenne de 0,5 à 0,9 groupements générateurs de radicaux libres stables par chaîne de caoutchouc.
13. Caoutchouc selon l'une des revendications 9 à 12 caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir d'un polybutadiène que l'on a modifié pour lui faire porter un groupement générateur de radical libre stable.
14. Procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique et des particules de caoutchouc comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence d'un caoutchouc porteur, préalablement à ladite polymérisation, d'un groupement générateur d'un radical libre stable.
15. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc est l'un de ceux des revendications 9 à 12.
16. Procédé selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que la polymérisation est amorcée thermiquement, sans initiateur ni catalyseur, et est réalisée entre 100 et 200°C.
17. Procédé selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que la polymérisation est réalisée entre 90 et 160°C, en présence d'un amorceur de polymérisation.
18. Procédé selon l'une des revendications 14 à 17 caractérisé en ce que au moins un monomère vinylaromatique est le styrène.
19. Procédé selon l'une des revendications 14 à 18 caractérisé en ce que les particules de caoutchouc sont au moins partiellement sous la forme de labyrinthe.
20. Procédé selon l'une des revendications 14 à 19 caractérisé en ce que les particules de caoutchouc sont au moins partiellement sous la forme d'oignons.
21. Procédé selon l'une des revendications 14 à 20 caractérisé en ce que les particules de caoutchouc sont au moins partiellement sous la forme de capsules.
22. Procédé selon la revendication 21 caractérisé en ce que au moins 95 % des particules de caoutchouc sont sous la forme de capsules.
23. Composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des particules de caoutchouc et comprenant un radical libre stable et/ou un groupement générateur de radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère, caractérisé en ce que les particules de caoutchouc sont au moins partiellement sous la forme de labyrinthe.
24. Composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des particules de caoutchouc et comprenant un radical libre stable et/ou un groupement générateur de radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère, caractérisé en ce que les particules de caoutchouc sont au moins partiellement sous la forme d'oignon.
25. Composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des particules de caoutchouc et comprenant un radical libre stable et/ou un groupement générateur de radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère, caractérisé en ce que les particules de caoutchouc sont au moins partiellement sous la forme de capsules.
26. Composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des particules de caoutchouc et comprenant un radical libre stable et/ou un groupement générateur de radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère, caractérisé en ce que les particules de caoutchouc sont, pour au moins 95 % d'entre elles, sous la forme de capsules.

27. Composition selon l'une des revendications 23 à 26 caractérisé en ce que le polymère vinylaromatique est le polystyrène.
28. Composition selon l'une des revendications 23 à 27 caractérisé en ce que le caoutchouc est un homopolybutadiène.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 11 6845

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP 0 135 280 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 27 mars 1985 * abrégé; revendications; figure 1; exemple 16 * * page 14, ligne 9 - page 15, ligne 11 * ---	1-18	C08C19/22 C08F279/02 C08F293/00 C08L51/04
X	DD 294 493 A (BUNA) 2 octobre 1991 * revendications; exemples * ---	10-28	
P,X	WO 97 46593 A (ATOCHEM ELF SA ;BOUDEVIN BERNARD (FR); CERF MARTINE (FR); PRADEL J) 11 décembre 1997 * revendications 15,18,20; exemples 5,10 * ---	10-28	
P,X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 octobre 1997 * abrégé; revendications; exemples 1,2 * ---	10-28	
D,X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 * abrégé; revendications; exemples * ---	10-28	
X	DE 44 40 675 A (BASF AG) 15 mai 1996 * abrégé; revendications; exemples * -----	1-28	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14 janvier 1999	Examineur Mettler, R-M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 11 6845

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-01-1999

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0135280	A	27-03-1985	AU 571240 B	14-04-1988
			DE 3486145 A	17-06-1993
			JP 1797643 C	28-10-1993
			JP 5006537 B	26-01-1993
			JP 60089452 A	20-05-1985
			US 4581429 A	08-04-1986
			AU 3037884 A	17-01-1985
DD 294493	A	02-10-1991	AUCUN	
WO 9746593	A	11-12-1997	AU 3098297 A	05-01-1998
			CA 2229978 A	11-12-1997
			EP 0842198 A	20-05-1998
WO 9736944	A	09-10-1997	AU 1975697 A	22-10-1997
			AU 2594697 A	22-10-1997
			EP 0889918 A	13-01-1999
			EP 0889890 A	13-01-1999
			WO 9736894 A	09-10-1997
EP 0726280	A	14-08-1996	FR 2730241 A	09-08-1996
			AU 4722096 A	27-08-1996
			CA 2168820 A	08-08-1996
			CA 2168821 A	08-08-1996
			CA 2185164 A	15-08-1996
			CN 1134946 A	06-11-1996
			CN 1134945 A	06-11-1996
			CN 1145625 A	19-03-1997
			EP 0726289 A	14-08-1996
			EP 0760824 A	12-03-1997
			EP 0832902 A	01-04-1998
			FI 960545 A	08-08-1996
			FI 960546 A	08-08-1996
			FI 963982 A	04-10-1996
			FR 2730240 A	09-08-1996
			WO 9624620 A	15-08-1996
			JP 8239434 A	17-09-1996
			JP 8239510 A	17-09-1996
			JP 9511786 T	25-11-1997
			NO 960478 A	08-08-1996
			NO 960479 A	08-08-1996
			NO 964215 A	04-10-1996
			SG 50421 A	20-07-1998
DE 4440675	A	15-05-1996	DE 59503546 D	15-10-1998
			WO 9615166 A	23-05-1996

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

HIGH-IMPACT VINYLAROMATIC POLYMER OBTAINED
FROM A RUBBER BEARING A GROUP WHICH
GENERATES A STABLE FREE RADICAL

5

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
1. Background Of The Invention	2
10 1.1. Technical Field	2
1.2. Description Of Related Art	4
2. Summary Of The Invention	5
3. Description Of The Preferred Embodiments	5
15 3.1. Example 1	20
3.2. Example 2	20
3.3. Example 3	21
4. Claims	23
20 5. Abstract Of The Disclosure	29

1. BACKGROUND OF THE PRESENT INVENTION

1.1. TECHNICAL FIELD

25

The invention relates to a process for preparing a high-impact vinylaromatic polymer composition, in other words a composition comprising a matrix of vinylaromatic polymer and particles of rubber.

According to the prior art, the particles of rubber can be in
30 various morphologies. The following morphologies may be obtained:

- the "salami"-type morphology, which means that the rubber particle contains a number of occlusions, generally substantially spherical but not concentric, of vinylaromatic polymer,

35

- the "labyrinth"-type morphology, which means that the rubber particle contains a number of elongated, curved, generally aspherical and generally asymmetric occlusions of vinylaromatic polymer,
- 5 - the "onion"-type morphology, which means that the rubber particle is substantially spherical and contains, concentrically with respect to itself, a number of occlusions of vinylaromatic polymer contained within one another,
- 10 - the "capsule"-type morphology, which means that the rubber particle, which is generally substantially spherical, contains a single occlusion of vinylaromatic polymer.

The salami, labyrinth and onion morphologies can be termed "multi-occlusion" morphologies. They are generally substantially larger than
15 the capsules.

These morphologies affect the impact properties and the gloss of vinylaromatic polymer compositions. The influence of this morphology on the gloss, in increasing order of gloss, is as follows: salami, then labyrinth or
20 onion, then capsule.

In general, the greater the occlusion content of a particle the larger it is. This is why the rubber particles generally increase in size in the following order: capsule, then labyrinth or onion, then salami. It is for this reason that it is possible to consider the possibility of enhancing the gloss of a
25 high-impact vinylaromatic polymer composition by reducing the size of the particles of rubber it contains.

Depending on the target properties of the material, especially its impact resistance and gloss, one may be led to combine within the same
30 material particles having different morphologies and, for example, to adjust the capsules/multi-occlusions ratio. In particular, a material whose mass of rubber particles consists predominantly of capsules and in which the remainder of the mass of particles, for example from 5 to 40%, consists of multi-occlusions
35 exhibits a good tradeoff between impact and gloss.

If the desire is to obtain a particularly glossy high-impact vinylaromatic copolymer or polymer, one may be led to research the preparation conditions which lead exclusively to the capsule morphology.

5

1.2. DESCRIPTION OF RELATED ART

According to the prior art, the morphologies other than the salami morphology, in other words the labyrinth, onion or capsule morphologies, cannot be obtained by making use of a conventional polydiene but only by
10 polymerizing the vinylaromatic monomer in the presence of a styrene-butadiene copolymer. In particular, in accordance with the prior art, the capsule morphology would only be obtainable by polymerizing styrene in the presence of a styrene-butadiene copolymer comprising at least 15 and
15 preferably 40% styrene. This teaching results in particular from the following documents:

- Echte et al., J. Sci. Ind. Res. 40, 659 (1981),
- EP 48389
- 20 - Echte, Rubber Toughened Plastics, C. Keith Riew Editor, American Chemical Society, Washington, 1989.

However, such copolymers are expensive and, moreover, must be introduced into the polymerization medium in higher concentrations than a conventional polydiene for a given level of polydiene in the final high-impact
25 vinylaromatic composition. Such amounts of copolymer are, moreover, liable to require longer periods of solubilization within the styrene prior to polymerization. For this reason it is desirable to know how to obtain a capsule, onion or labyrinth morphology while making use of a conventional,
30 less expensive rubber which can be introduced in a smaller quantity into the polymerization medium.

The desired capsules/multi-occlusions ratio for a given material can, for example, be obtained by mixing defined amounts of a high-impact
35 vinylaromatic polymer containing only capsules and a high-impact vinylaromatic polymer containing only particles of the multi-occlusion type.

The patent application EP 0726280 teaches that it is possible to prepare a high-impact polystyrene by polymerizing styrene in the presence of a rubber and a stable free radical. However, in the practical examples of this document, the final material does not include any capsule particles. The practical examples of that document teach that the presence of the stable free radical during polymerization may lead to an increase in the size of the rubber particles within the end material.

2. SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to a process for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer matrix and particles of rubber, the said process comprising a step of polymerizing at least one vinylaromatic monomer in the presence of a rubber comprising a group which generates a stable free radical.

The process according to the invention makes it possible to obtain morphologies other than salami morphologies, such as the labyrinth, onion or capsule morphology, with the aim, for example, of enhancing the gloss of the high-impact vinylaromatic polymer.

3. DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The process according to the invention provides a solution for obtaining morphologies different from the salami morphology with the aim, for example, of increasing the gloss of the high-impact vinylaromatic polymer without it being necessary to employ a styrene-butadiene copolymer, by employing a homopolybutadiene. However, the use of a styrene-butadiene copolymer is not ruled out since there may be a desire to combine the

advantage of the use of such a copolymer and the advantage of the fact that such a copolymer carries a group which generates a stable free radical. Such a combination makes it possible to use a rubber which carries fewer groups
5 which generate a stable free radical than if the rubber were to be derived from a polybutadiene devoid of units of styrene as comonomer.

By morphology other than the salami morphology is meant at
10 least one of the labyrinth, onion or capsule morphologies, or their combinations, also including if appropriate their combination within the same material with particles of the salami type. The process according to the
15 invention may lead to a composition comprising a high proportion of capsules.

The process according to the invention comprises a step of polymerizing at least one vinylaromatic monomer in the presence of a rubber
20 comprising a group which generates a stable free radical, referred to hereinafter as carrier rubber.

The carrier rubber is prepared prior to the polymerization of the vinylaromatic monomer.
25

In general, the process according to the invention leads to an end material whose rubber particles have a lower average size in comparison with a process which employs a conventional rubber which does not carry a group
30 which generates stable free radicals, under otherwise comparable operating conditions.

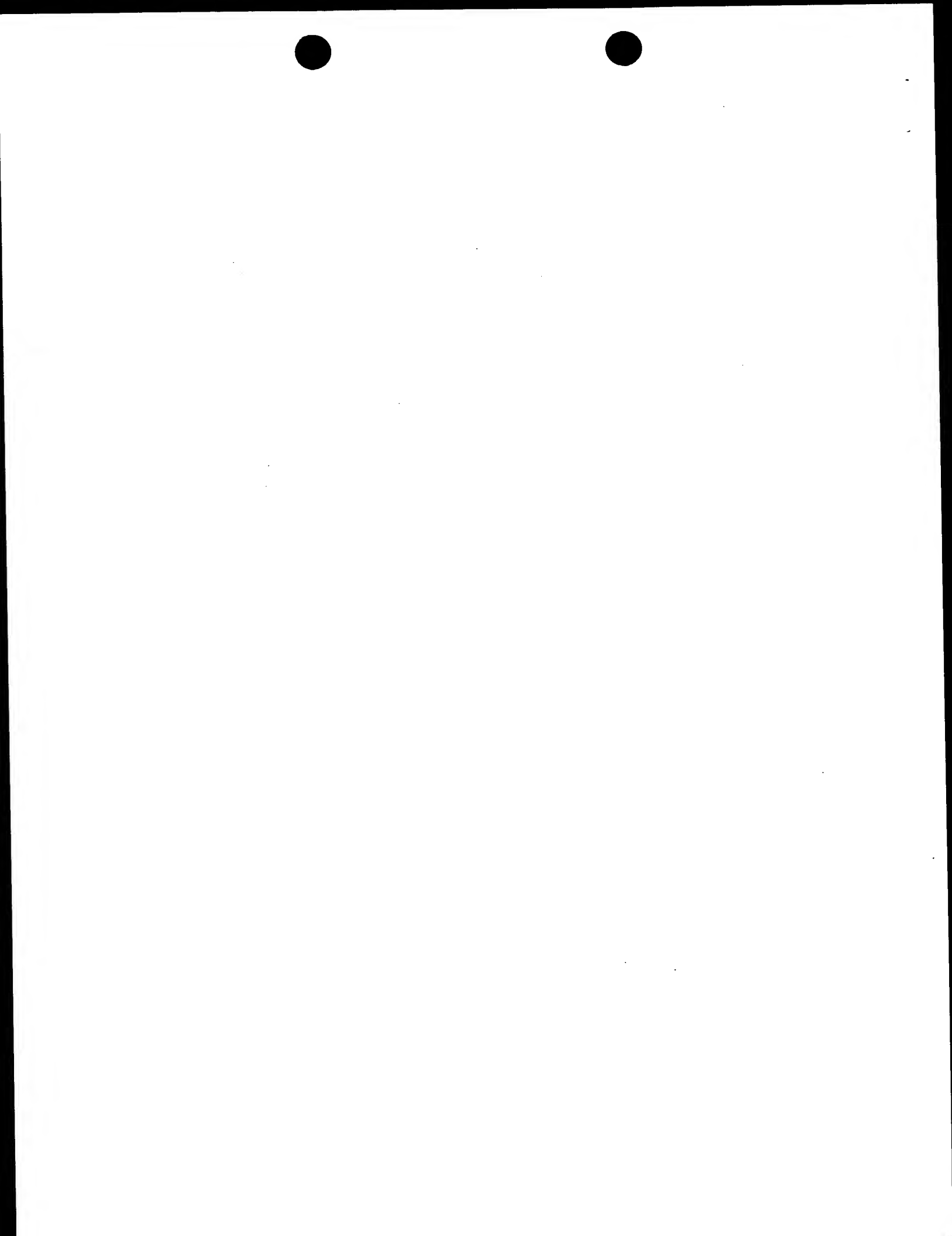
The carrier rubber may be obtained, for example, by a process
35 including a step of heat treatment of an elastomer conventionally used for the preparation of high-impact vinylaromatic polymers, in the presence of a stable

free radical, of a free-radical initiator which is capable of withdrawing a proton from the elastomer, and of a solvent and in the absence of vinylaromatic monomer. Such an initiator can be selected, for example, from the list of
5 polymerization initiators proposed below for use in the polymerization according to the invention. The initiator is preferably selected from the following list:

- 10 tert-butyl isopropyl monoperoxycarbonate,
 tert-butyl 2-ethylhexyl monoperoxycarbonate,
 dicumyl peroxide,
- 15 di-tert-butyl peroxide,
 1, 1-di (tert-butylperoxy) cyclohexane,
 1, 1—di (tert-butylperoxy) —3,3, 5-trimethyl— cyclohexane,
- 20 tert-butyl peroxyacetate,
 cumyl tert-butyl peroxide,
 tert-butyl peroxybenzoate and
 tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate.

25 The operating conditions relating to this heat treatment, namely the nature and quantity of the ingredients used, temperature and duration must preferably be such that the rubber obtained carries on average from 0.1
30 to 10 groups which generate a stable free radical per rubber chain.

 If the presence of capsules is desired in the end material, it is preferable for the rubber to carry on average from 0.5 to 2 and, more
35 preferably, from 0.5 to 0.9 groups which generate a stable free radical per rubber chain. In this case, the person skilled in the art is capable of

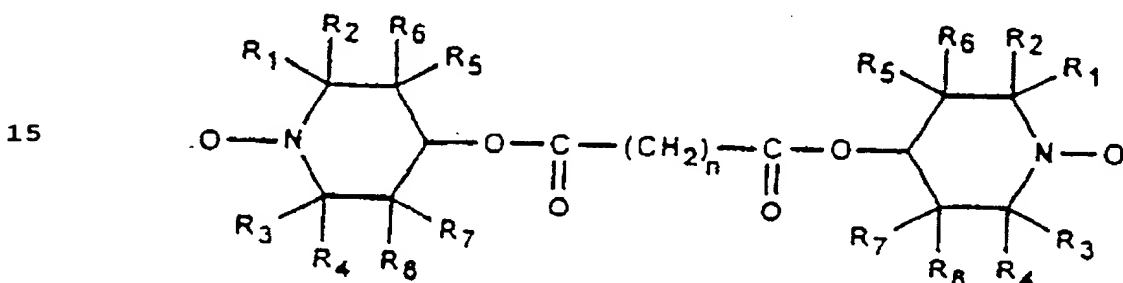


researching those operating conditions for the heat treatment of the elastomer which lead to a rubber which carries on average from 0.5 to 2 or from 0.5 to 0.9 groups which generate a stable free radical per rubber chain.

5

If the stable free radical which has been used is bifunctional, i.e., it possesses the radical state at two different sites in its molecule, as is the case, for example, for:

10



25

and if the heat treatment has been effective, such that each molecule of this stable free radical is joined to two elastomer chains, the assembly formed by the two elastomer chains and the bifunctional, stable free radical molecule is considered to be a rubber carrying on average 1 group which generates a stable free radical per rubber chain.

30

This approach can of course be generalized whatever the functionality of the stable free radical.

35 The heat treatment is preferably carried out such that the free-radical initiator has maximum efficacy; in other words, such that each free radical that it is capable of generating effectively withdraws one proton

from the elastomer. These conditions are substantially met if the temperature of heat treatment is between $(T^{\frac{1}{2}} - 50^{\circ}\text{C})$ and $(T^{\frac{1}{2}} + 50^{\circ}\text{C})$, where $T^{\frac{1}{2}}$ represents the temperature at which the half-life of the initiator is one hour.

5 Preferably, in order not to degrade the elastomer by crosslinking, heat treatment is carried out at below 150°C . Heat treatment is preferably carried out at more than 50°C .

10 The initiator is preferably chosen such that the temperature at which its half-life is one hour is between 90 and 150°C .

The following meanings are assigned to the symbols below:

15 (SFR): the number of moles of stable free radical,

F_{SFR} : the functionality of the stable free radical, i.e., the number of sites on the same stable free radical molecule which exhibit the stable free radical state,

20 (INIT): the number of moles of free-radical initiator,

F_{INIT} : the functionality of the free-radical initiator, i.e., the number of free radicals which each molecule of initiator is capable of generating, and

25 (ELAST): the number of moles of elastomer; then, generally, the ingredients required for the heat treatment are introduced such that

30 $\frac{F_{\text{INIT}} \times (\text{INIT})}{F_{\text{SFR}} \times (\text{SFR})}$ is between 0.1 and 10 ,

35 Also, generally, the ingredients required for the heat treatment are introduced such that

$\frac{(ELAST)}{(SFR) \times F_{SFR}}$ is between 0.1 and 10.

5 The solvent can be selected, for example, from aromatic solvents, such as toluene, benzene and ethylbenzene, or alicyclic solvents, such as cyclohexane. The amount of solvent is preferably sufficient for the medium containing all of the ingredients required for the heat treatment to be
10 homogeneous. By way of example, the solvent can generally be present in a proportion of from 25 to 95% by weight.

Once it has been prepared, the rubber can be isolated as for a
15 conventional rubber; for example, by precipitation from methanol followed by filtration and drying, and then stored. Drying can be carried out at atmospheric pressure or under vacuum at, for example, from room temperature
20 to 150°C and, more particularly, from room temperature to 60°C.

It is also possible, however, not to isolate the rubber but to introduce it as it is into the polymerization medium of the process according to the invention for obtaining a high—impact vinylaromatic polymer.
25

During the polymerization step of the process according to the invention the carrier rubber liberates the stable free radical such that units of vinylaromatic monomer can be inserted between the rubber chain and the
30 stable free radical. The rubber carries sufficient groups which generate stable free radicals to influence substantially the morphology of the particles during the polymerization step.

35 When the average proportion of groups which generate stable free radicals per rubber chain is increased, there is first of all an increase in the

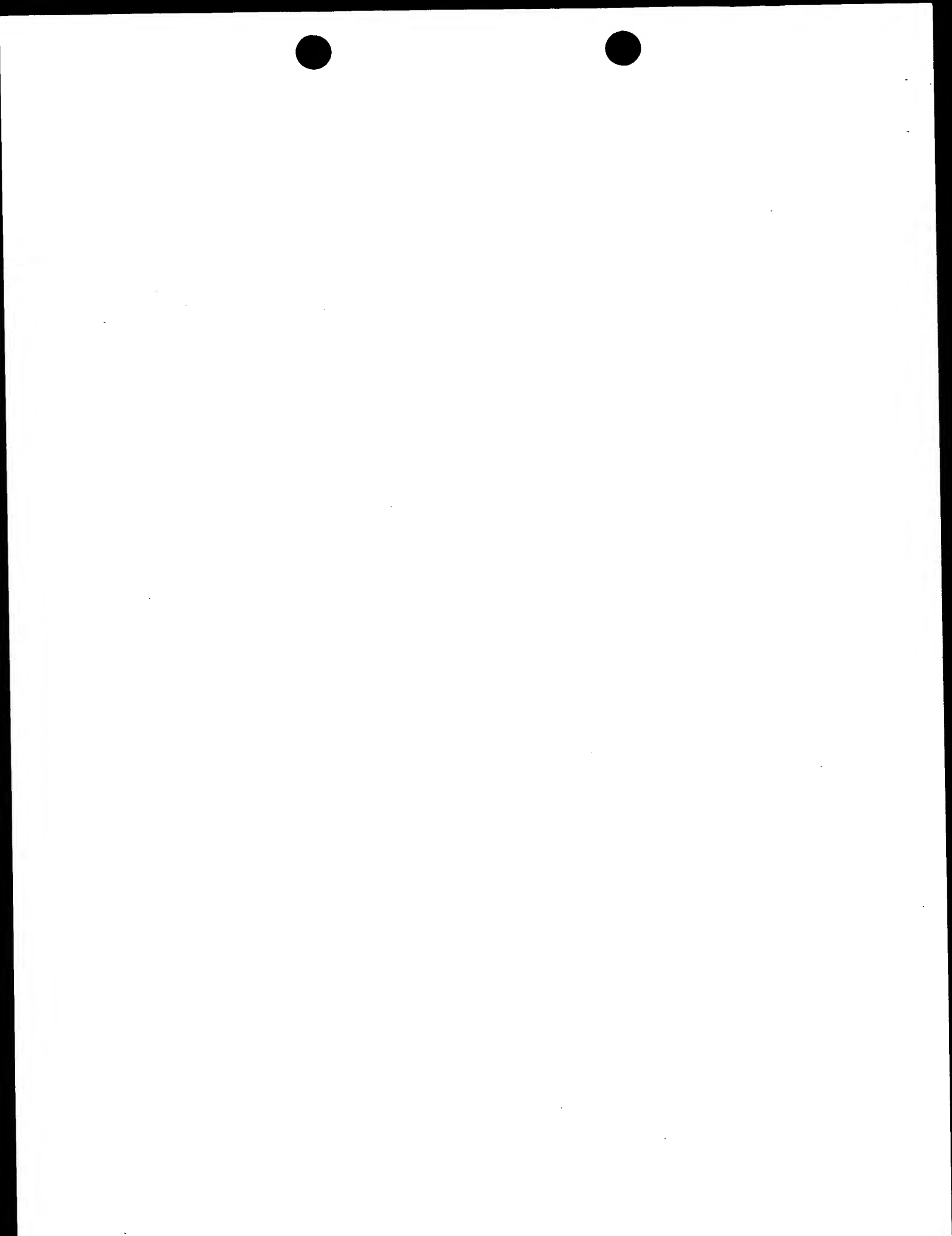
opportunities for formation of labyrinths or onions and then, when this proportion is increased further, there is an increase in the opportunities for formation of capsules.

5 The rubber preferably comprises an average of from 0.1 to 10 generating groups per rubber chain. This is an average figure, and it would not be departing from the scope of the present invention, for example, to
10 polymerize a vinylaromatic monomer in the presence of two polybutadienes only one of which were to carry groups which generate stable free radicals. If the presence of capsules in the end material is desired, it is preferable for the
15 rubber to comprise on average from 0.5 to 2 and, more preferably, from 0.5 to 0.9 groups which generate a stable free radical per rubber chain.

 A stable free radical should not be confused with the free radicals
20 whose life is ephemeral (a few milliseconds), such as the free radicals produced by customary polymerization initiators such as peroxides, hydroperoxides and azo-type initiators. The free radicals which initiate
polymerization have a tendency to accelerate the polymerization, whereas
25 stable free radicals tend generally to slow it down.

 Generally speaking, a stable free radical can be isolated in the radical state at ambient temperature. A stable free radical is sufficiently stable
30 for its free radical state to be characterizable by spectroscopic methods.

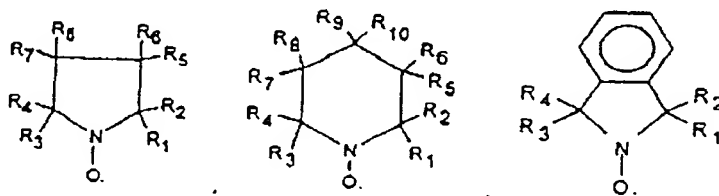
 It is recalled that the concept of a stable free radical is known to the person skilled in the art to denote a radical which is sufficiently persistent
35 and inert towards the air and the humidity in ambient air that the pure radical can be handled and stored at room temperature without any more precautions



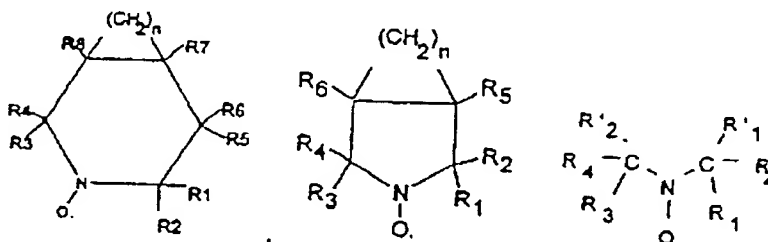
than for the majority of commercial chemical products (in this regard see D. Griller and K. Ingold, *Accounts of Chemical Research*, 1976, 9, 13-19, or *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, A. Forrester et al., Academic Press, 1968).

The class of stable free radicals includes, in particular, the compounds acting as inhibitors of radical polymerization, the stable nitroxide radicals, i.e., those comprising the group $=N-O\cdot$. As stable free radical it is possible to use, for example, the radicals represented by the following formulae:

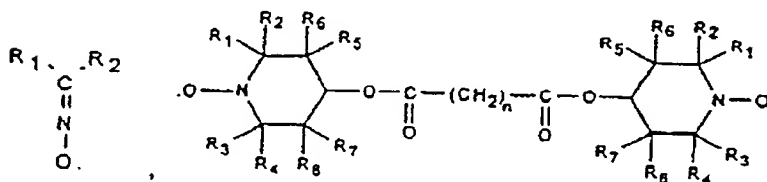
15



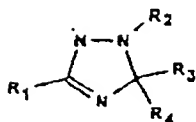
20



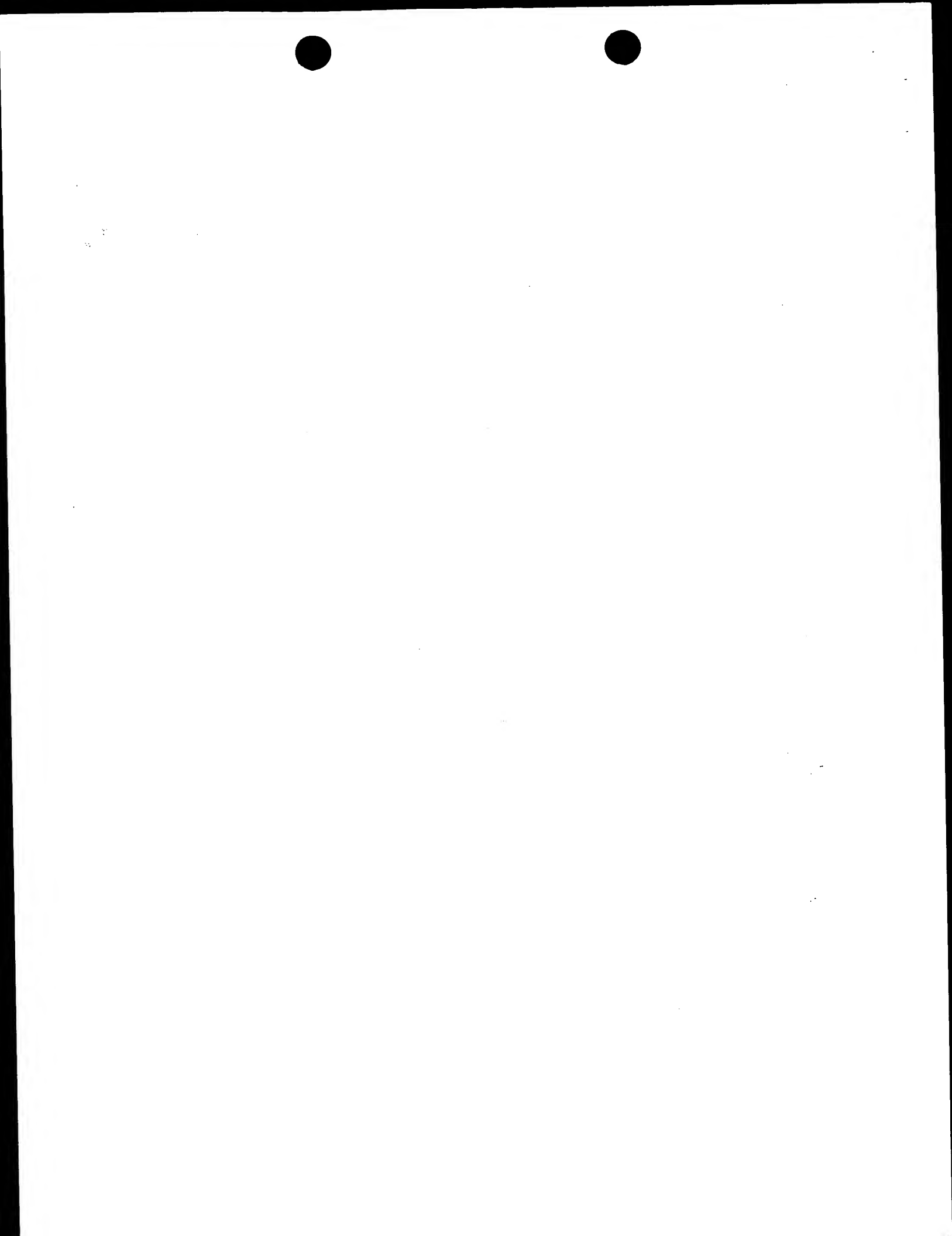
25



30



35



in which R1, R2, R3, R4, R'1 and R'2 can be identical or different, and represent a halogen atom, such as chlorine, bromine or iodine, a saturated or unsaturated, linear, branched or cyclic hydrocarbon group, such as an alkyl or phenyl radical, or an ester group -COOR or an alkoxy group -OR, or a phosphonate group -PO(OR)₂, or a polymer chain which can be, for example, a polymethyl methacrylate chain, a polybutadiene chain, a polyolefin chain, such as a polyethylene or polypropylene chain, but is preferably a polystyrene chain, and in which R5, R6, R7, R8, R9 and R10, which can be identical or different, can be selected from the same set of groups as has just been envisaged for R1, R2, R3, R4, R'1 and R'2 and, in addition, may represent a hydrogen atom, a hydroxyl group -OH or an acid group, such as -COOH or -PO(OH)₂ or -SO₃H.

In particular, the stable free radical can be 2,2,5, 5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, marketed under the trade name PROXYL, or 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, generally marketed under the name TEMPO.

The stable free radical may also be selected from the following list:

- N-tert-butyl-1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide,
- N-tert-butyl-1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide,
- N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2, 2-dimethyl-propyl nitroxide,
- N-tert-butyl-1-dibenzylphosphono-2, 2-dimethylpropyl nitroxide,
- N-phenyl-1-diethylphosphono-2, 2-dimethyl-propyl nitroxide
- N-phenyl-1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide
- N-(1-phenyl-2-methylpropyl)-1-diethyl-phosphono-1-methylethyl nitroxide,

- 4-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethyl- 1 -piperidinyloxy,
- 4-oxo-2, 2, 6, 6-tetramethyl-1 —piperidinyloxy,
- 2, 4, 6-tri-tert—butylphenoxy.

5

Apart from the presence of the stable free radical, the other ingredients employed, and the synthesis conditions, are those commonly employed for the preparation of high-impact vinylaromatic polymer

10

compositions.

By way of example, the medium for polymerization in the step of the process according to the invention may comprise:

15

- per 100 parts by weight of vinylaromatic monomer
- from 2 to 35 parts by weight of carrier rubber and
- from 0 to 50 parts by weight of solvent.

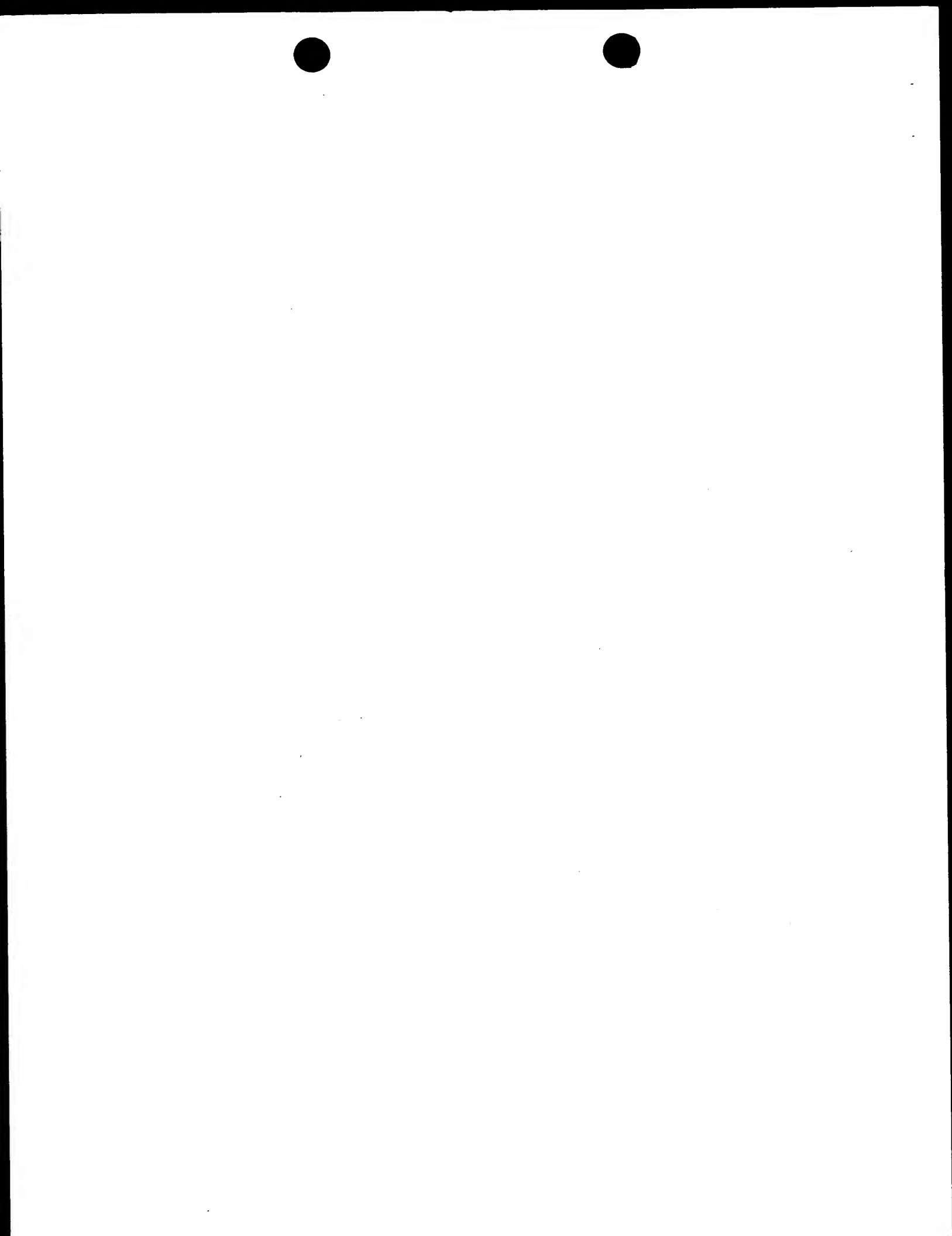
20

By vinylaromatic monomer is meant styrene, styrene substituted on the vinyl group by an alkyl group, such as alpha-methylstyrene or alpha-ethylstyrene, styrene substituted on the ring by an alkyl group, such as ortho-vinytoluene, para-vinytoluene, ortho-ethylstyrene, 2, 4—dimethylstyrene, 25 styrene substituted on the ring by a halogen, such as 2, 4-dichlorostyrene, styrene substituted both by a halogen and an alkyl group, such as 2-chloro—4—methylstyrene, and vinylanthracene. Styrene is a preferred 30 vinylaromatic monomer.

The carrier rubber is obtained from an elastomer which has been modified to give it a group which generates a stable free radical.

35

By elastomer is meant those commonly employed to improve the impact properties of vinylaromatic polymers. These are commonly conjugated



polydienes, such as polybutadiene (including homopolybutadiene), polyisoprene, and elastomeric styrene-butadiene copolymers, which are also called SBR (styrene-butadiene rubber).

5

The elastomer generally has a number-average molecular mass of from 50,000 to 350,000 and a weight-average molecular mass of from 100,000 to 500,000. The same is true of the carrier rubber.

10

The polymerization medium may also include at least one organic solvent. The latter is chosen such that it does not boil under the polymerization conditions and such that it is miscible with the vinylaromatic monomer and with the vinylaromatic polymer derived from it. It is possible to use alicyclic hydrocarbons, such as cyclohexane, or, preferably, aromatic compounds, such as toluene, benzene, ethylbenzene or xylene.

20

The polymerization medium may additionally include at least one monomer which is copolymerizable with the vinylaromatic monomer or monomers, such as, for example, at least one acrylic or methacrylic monomer, or acrylonitrile.

25

It is also possible to add at least one adjuvant or polymerization initiator, which are customary for this type of preparation, to the polymerization medium, before or during polymerization. These adjuvants can be plasticizers, such as mineral oils, butyl stearate or dioctyl phthalate, stabilizers, such as antioxidants, which can be phenol substituted by an alkyl group, such as di-tert-butyl-para-cresol, or phosphites, such as trinonylphenyl phosphite.

35

If a plasticizer is introduced this can be done in an amount such that it is present in the composition which is finally synthesized in a proportion of from 0 to 6% by weight.

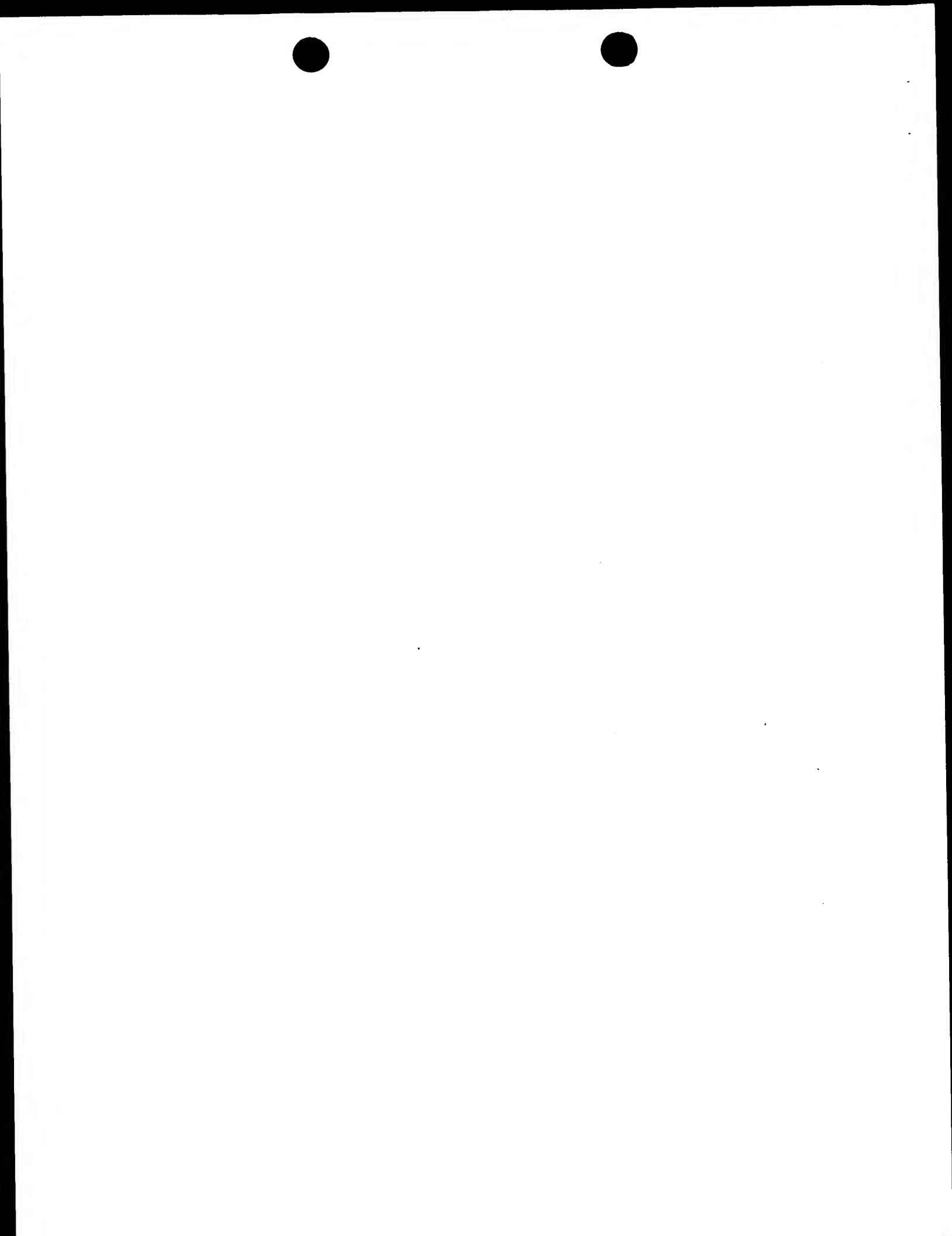
5

If a stabilizer is introduced, it can be present in the polymerization medium in a proportion of from 0 to 3000 ppm.

The polymerization reaction can be initiated thermally, without
10 either polymerization initiator or catalyst, or can be initiated by a polymerization initiator. If polymerization is initiated thermally, it can be carried out at between 100 and 200°C and, preferably, between 110 and
15 160°C.

If polymerization is initiated by a polymerization initiator, it can be carried out at between 50 and 200°C and, preferably, between 90 and
20 160°C. The polymerization initiator can be selected from organic peroxides and hydroperoxides, such as dibenzoyl peroxide, tert-butyl peroxybenzoate, 1, 1-bis (tert-butylperoxy) cyclohexane, or azo compounds, such as
25 azobisisobutyronitrile. The polymerization initiator may also be selected from the following list:

tert-butyl isopropyl monoperoxycarbonate,
tert-butyl 2-ethylhexyl monoperoxycarbonate,
30 dicumyl peroxide,
di-tert-butyl peroxide,
1, 1-di(tert-butylperoxy)cyclohexane,
35 1, 1-di(tert-butylperoxy)-3, 3, 5-trimethyl-
cyclohexane,



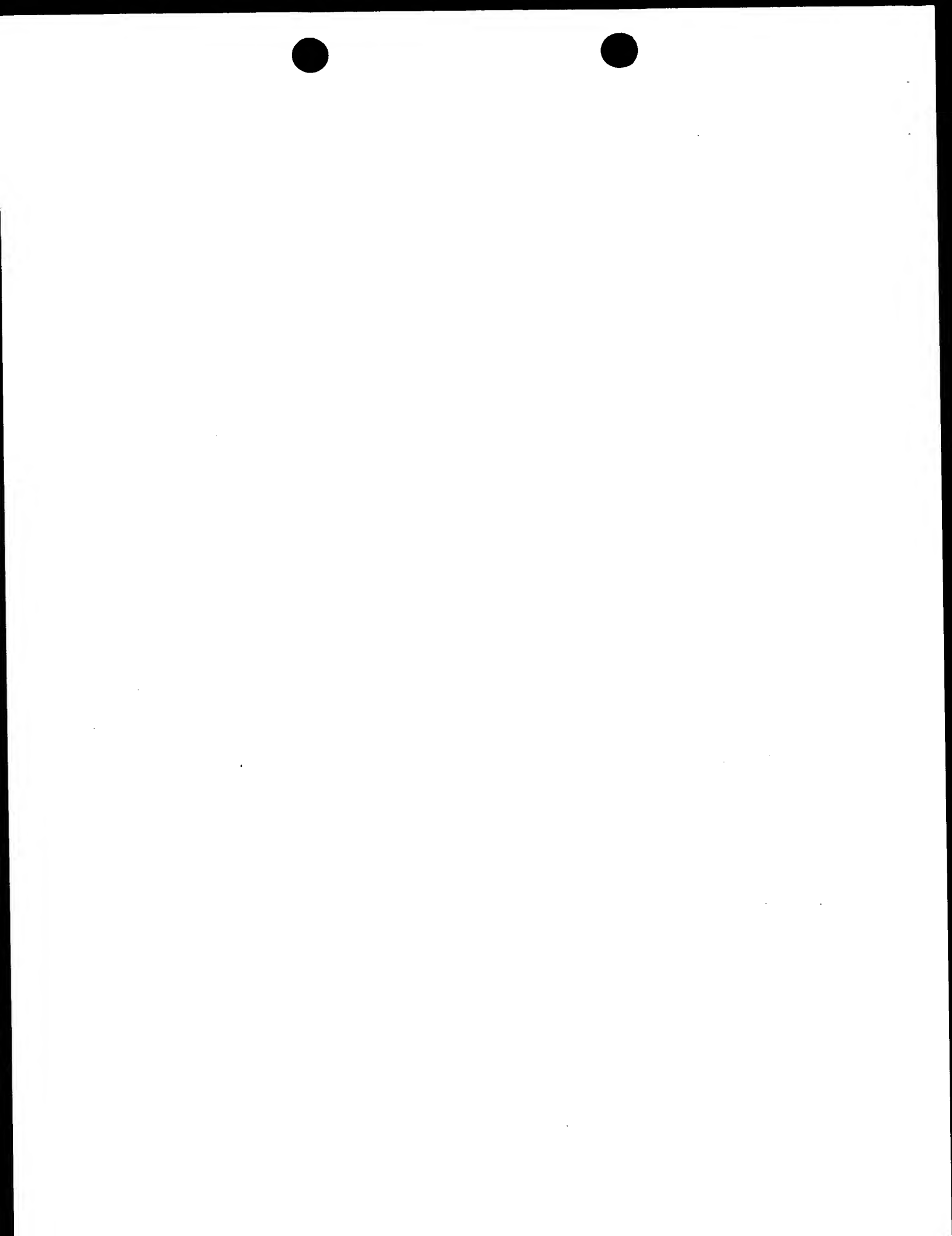
tert-butyl peroxyacetate,
cumyl tert-butyl peroxide,
tert-butyl peroxybenzoate,
5 tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate.

The polymerization initiator can be present in a proportion of from
50 to 2000 ppm, based on the vinylaromatic monomer or monomers
10 introduced.

The well-known phenomenon of phase inversion takes place
during the polymerization, leading to the formation of particles (also called
15 nodules) of rubber dispersed in a matrix of vinylaromatic polymer. During this
polymerization, stirring must be sufficient for the dispersion of rubber particles
to be uniform.

20 After polymerization, it is judicious to remove volatile species,
such as the unreacted monomers and the organic solvent (if used). This can
be done by conventional techniques, such as the use of a devolatizer which
operates at elevated temperature and under vacuum.
25

The final content of rubber and of vinylaromatic copolymer or
polymer in the composition according to the invention depends on the degree
of progress of the polymerization, carried out before removal of the volatile
30 species. In effect, if the degree of progress of the polymerization is low, the
removal of the volatile species will result in the removal of a large amount of
vinylaromatic monomer, and the final rubber content of the composition will be
35 higher.



The progress of the polymerization can be monitored by virtue of samples taken during the polymerization step and by determining the solids content of the samples taken. By a solids content is meant the percentage by weight of solids obtained after evaporation under a vacuum of 25 millibars for approximately 20 minutes at 200°C of the samples taken, relative to the initial weight of the sample taken. The polymerization can be continued, for example, until a solids content of between 60 and 80% by weight is obtained.

It is preferable to adjust the quantities of ingredients introduced and the preparation conditions so that the final composition contains between 2 and 25% rubber and, more preferably, between 4 and 15% rubber.

At the end of the polymerization, a composition is obtained which comprises a matrix of a vinylaromatic polymer surrounding particles of a rubber, the said composition likewise comprising a stable free radical and/or a group which generates a stable free radical, forming part of a polymer chain. In fact, the stable free radical may be in free form and/or in a form in which it is linked by a covalent bond to a polymer chain. In general, the propensity of a group which generates a stable free radical to liberate its stable free radical increases with temperature. The final composition is therefore more or less rich in stable free radical or group which generates a stable free radical, depending on the intensity of the devolatilization treatment carried out on the said composition and, likewise, depending on the nature of the stable free radical or of the group which generates a stable free radical. The devolatilization treatment is more intense, the longer its duration, and/or the higher its temperature, and/or the greater its vacuum.

The invention therefore makes it possible to obtain a composition comprising a matrix of vinylaromatic polymer surrounding particles of rubber at least some of which are in labyrinth form, the said composition comprising a
5 stable free radical and/or a group which generates a stable free radical, forming part of a polymer chain.

The invention likewise makes it possible to obtain a composition
10 comprising a vinylaromatic polymer matrix surrounding particles of rubber at least some of which are in onion form, the said composition comprising a stable free radical and/or a group which generates a stable free radical,
15 forming part of a polymer chain.

The invention likewise makes it possible to obtain a composition comprising a vinylaromatic polymer matrix surrounding rubber particles at least
20 some of which are in the form of capsules, the said composition comprising a stable free radical and/or a group which generates a stable free radical, forming part of a polymer chain, it being possible for the said capsules to constitute the morphology of at least 95% of the rubber particles.
25

In the examples which follow, the structure and properties of the compositions obtained were determined by the following techniques:

- rubber particle morphology: transmission electron microscopy
30 on fine sections stained with osmium tetroxide,
- median size of the rubber particles:
sedimentation granulometry (CAPA 700) after dissolution of the matrix in
35 methyl ethyl ketone.

3.1. EXAMPLE 1 (COMPARATIVE)

A 2 l glass reactor fitted with a stirrer system and a temperature control is charged at room temperature with 490 g of styrene, 168 g of ethylbenzene and 70 g of a styrene—butadiene block copolymer of trade name BL 6533, marketed by BAYER, the said copolymer comprising 40% by weight of units derived from styrene. Stirring is raised to 150 revolutions per minute.

After complete solubilization of the copolymer, the temperature is raised to 120°C over 30 minutes and then is maintained at this temperature until a solids content of 60% is obtained, all the time with stirring. The contents of the reactor are then transferred to an oven at atmospheric pressure and with the ambient air in order to monitor the polymerization, first at 150°C for 3 hours and then at 180°C for 2 hours .

The properties of the composition obtained are indicated in Table 1. The great majority of the rubber particles, i.e., more than 95% of them, appear in the form of capsules.

3.2. EXAMPLE 2 (COMPARATIVE)

The same reactor as in Example 1 is charged at room temperature with 490 g of styrene, 168 g of ethylbenzene and 42 g of polybutadiene of trade name HX 527, marketed by BAYER. This polybutadiene has a weight-average molecular mass of 247,000 and a polydispersity of 2, and a Mooney viscosity ML (1 + 4) at 100°C of 46.

Stirring is raised to 150 revolutions per minute.

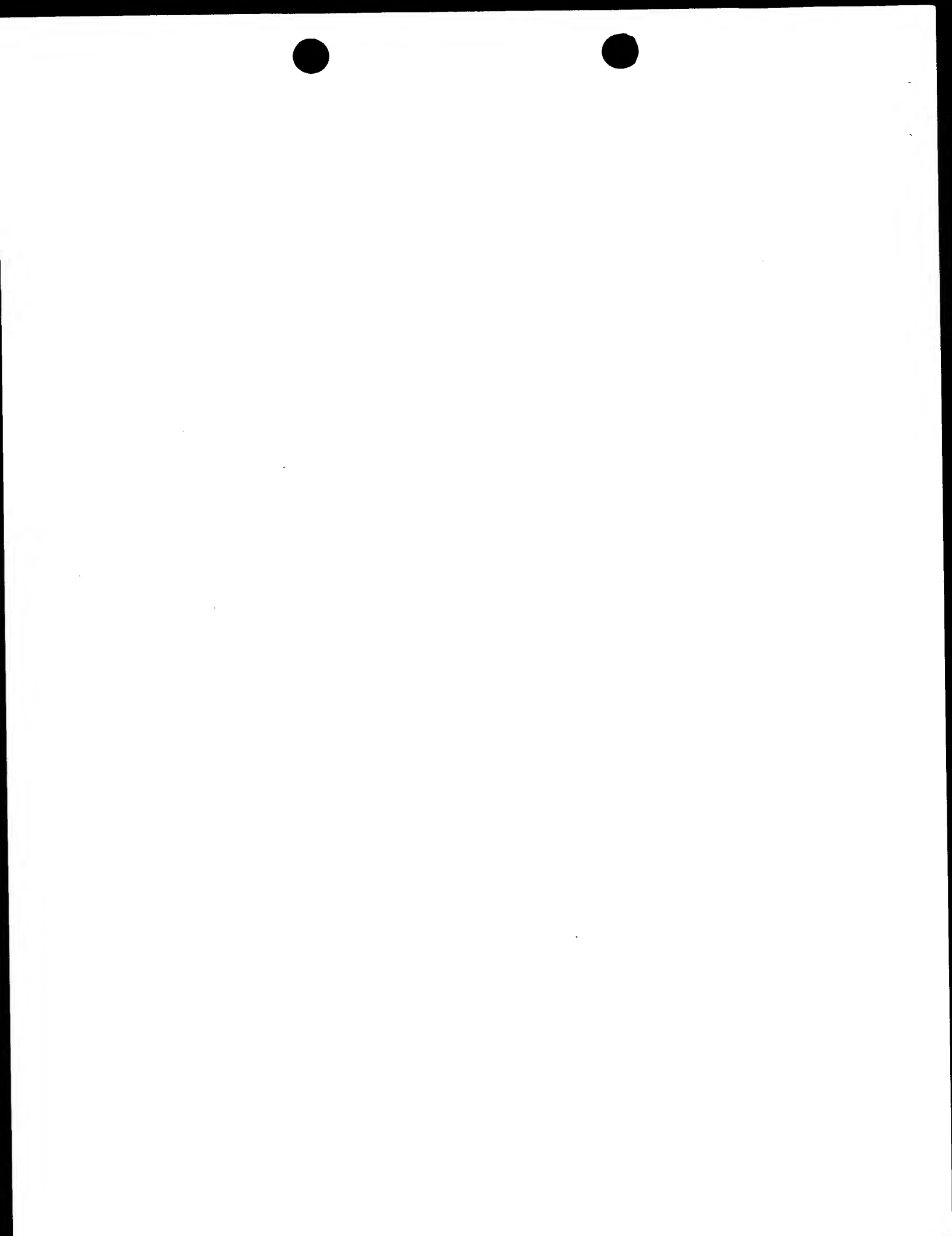
After complete solubilization of the polybutadiene, 0.1488 g (i.e., 9.5×10^{-4} mol) of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (commonly called TEMPO) and 0.1848 g (i.e., 7.9×10^{-4} mol) of O—tert—butyl-O-isopropyl
5 monoperoxy carbonate, marketed by LUPEROX under the trade name TBIC—M75, are introduced at room temperature. The mixture is subsequently heated to 120°C over 30 minutes and then is maintained at this temperature
10 until a solids content of 60% is obtained, all the time with stirring. The contents of the reactor are then transferred to an oven at atmospheric pressure and with the ambient air in order to continue the polymerization,
15 initially at 150°C for 3 hours and then at 180°C for 2 hours. The properties of the composition obtained are indicated in Table 1. The great majority of the rubber particles, i.e., more than 80% of them, appear in the form of salamis.

20

3.3. EXAMPLE 3

In the same reactor as in Example 1, 168 g of ethylbenzene and
25 42 g of polybutadiene HX 527 are introduced at room temperature. Stirring is raised to 150 revolutions per minute. Following complete solubilization of the polybutadiene, 9.5×10^{-4} mol of TEMPO and 7.9×10^{-4} mol of the peroxide TBIC—M75 are introduced and the reactor is heated at 120°C for 2 hours
30 with stirring at 50 revolutions per minute.

Then 490 g of styrene are added and the temperature is held at 120°C until a solids content of 60% is obtained, with stirring at 150
35 revolutions per minute. Polymerization is continued in an oven as for the preceding examples. The properties of the composition obtained are indicated



in Table 1. The great majority of the rubber particles, i.e., more than 95% of them, appear in the form of capsules.

		Example No.		
		1	2	3
10	POLYBUTADIENE CONTENT (% BY WEIGHT)	6	6	6
15	MEDIAN SIZE OF NODULES (BY VOLUME)	0.16 μm	1.43 μm	0.25 μm
		capsules	salamis	capsules

TABLE 1

4. CLAIMS

What is claimed is:

- 5 1. A process for preparing a rubber which carries a group which generates a stable free radical, including a step of heat treatment of an elastomer in the presence of a stable free radical, of a free-radical initiator which is capable of withdrawing a proton from the elastomer, and of a solvent
10 and in the absence of vinylaromatic monomer, such that the rubber carries on average from 0.1 to 10 groups which generate a stable free radical per rubber chain.
- 15 2. The process according to Claim 1, characterized in that the operating conditions of the heat treatment are such that the rubber carries on
20 average from 0.5 to 2 groups which generate a stable free radical per rubber chain.
- 25 3. The process according to Claim 2, characterized in that the operating conditions of the heat treatment are such that the rubber carries on average from 0.5 to 0.9 groups which generate a stable free radical per rubber
30 chain.
4. The process according to Claim 1, characterized in that the number (SFR) of moles of stable free radical, the number (INIT) of moles of
35 free-radical initiator and the number (ELAST) of moles of elastomer are such that:

$$\frac{F_{INIT}X(INIT)}{F_{SFR}X(SFR)} \text{ is between } 0.1 \text{ and } 10,$$

5

$$\frac{(ELAST)}{(SFR) \times F_{SFR}} \text{ is between } 0.1 \text{ and } 10.$$

F_{SFR} representing the functionality of the stable free radical, i.e., the number of
 10 sites on the same stable free radical molecule which exhibit the stable free
 radical state, and F_{INIT} representing the functionality of the free-radical initiator,
 i.e., the number of free radicals which each molecule of initiator is capable of
 15 generating.

5. The process according to Claim 1, characterized in that the
 20 temperature of the heat treatment is between $(T^{1/2} - 50^{\circ}\text{C})$ and $(T^{1/2} + 50^{\circ}\text{C})$,
 where $T^{1/2}$ represents the temperature for which the half-life of the initiator is
 one hour.

25

6. The process according to Claim 1, characterized in that the
 heat treatment is carried out at between 50°C and 150°C .

30

7. The process according to claim 1, characterized in that the
 elastomer is a homopolybutadiene.

35

8. The process according to Claim 1, characterized in that the elastomer has a number-average molecular mass of from 50,000 to 350,000 and a weight-average molecular mass of from 100,000 to 500,000.

5

9. Rubber obtainable by the process of Claim 1.

10

10. Rubber according to Claim 9, characterized in that it is obtained from a polybutadiene which has been modified to give it a group which generates a stable free radical.

15

11. Rubber comprising on average from 0.1 to 10 groups which generate stable free radicals per rubber chain.

20

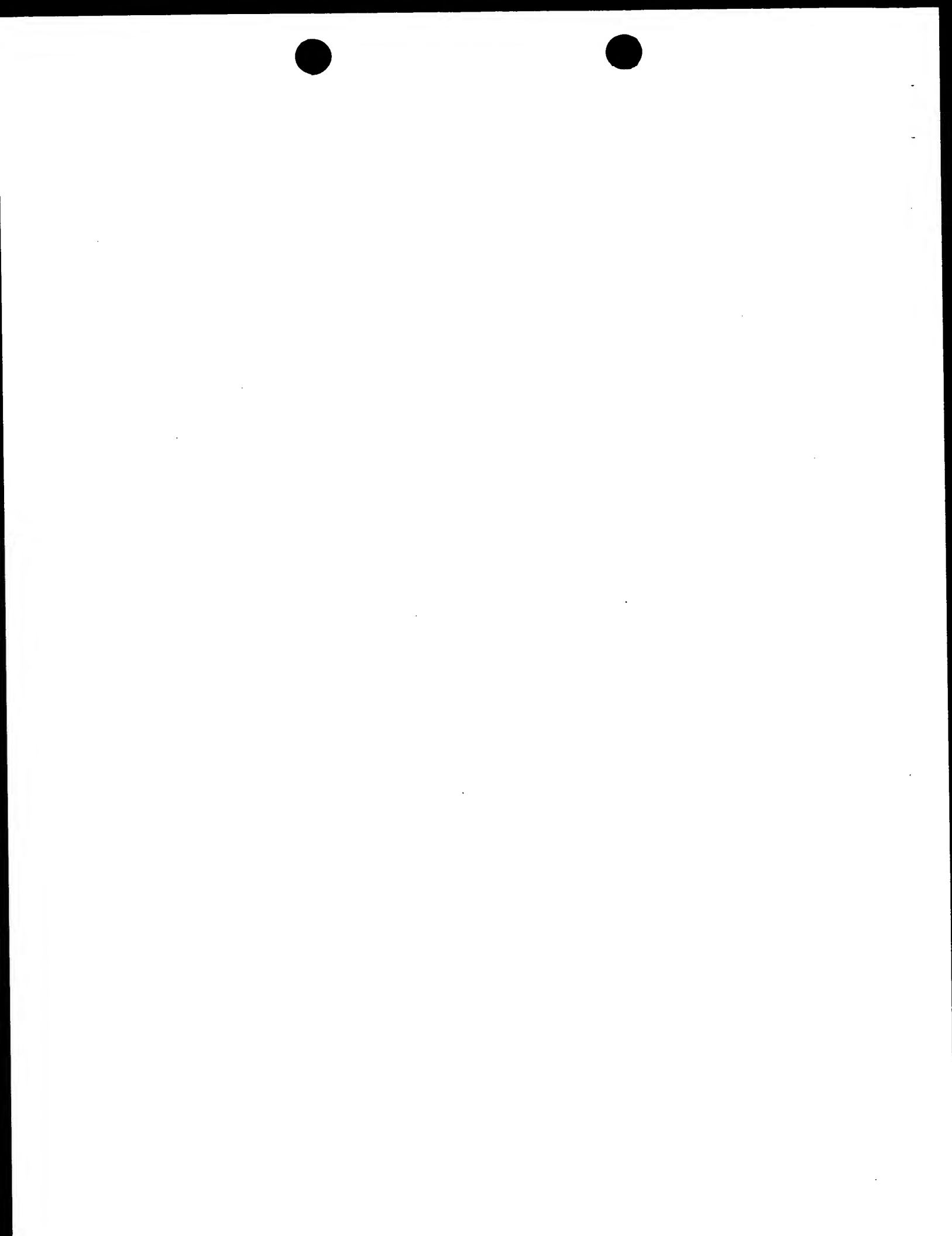
12. Rubber according to Claim 11, characterized in that it comprises on average from 0.5 to 2 groups which generate stable free radicals per rubber chain.

25

13. Rubber according to Claim 11, characterized in that it comprises on average from 0.5 to 0.9 groups which generate stable free radicals per rubber chain.

30

35



14. Rubber according to Claim 11, characterized in that it is obtained from a polybutadiene which has been modified to give it a group which generates a stable free radical.

5

15. A process for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer matrix and particles of rubber, comprising a step of
10 polymerizing at least one vinylaromatic monomer in the presence of a rubber which, prior to the said polymerization, carries a group which generates a stable free radical.

15

16. The process according to Claim 15, characterized in that the rubber is Claim 9.

20

17. The process according to Claim 15, characterized in that the rubber is Claim 11.

25

18. The process according to Claim 15, characterized in that the polymerization is initiated thermally, without either initiator or catalyst, and is carried out at between 100 and 200°C.

30

19. The process according to 15, characterized in that the polymerization is carried out at between 90 and 160°C in the presence of a
35 polymerization initiator.

20. The process according to Claim 15, characterized in that at least one vinylaromatic monomer is styrene.

5

21. The process according to Claim 15, characterized in that at least some of the rubber particles are in labyrinth form.

10

22. The process according to Claim 15, characterized in that at least some of the rubber particles are in onion form.

15

23. The process according to Claim 15, characterized in that at least some of the rubber particles are in capsule form.

20

24. The process according to Claim 23, characterized in that at least 95% of the rubber particles are in capsule form.

25

25. Composition comprising a matrix of vinylaromatic polymer surrounding particles of rubber and comprising a stable free radical and/or a group which generates a stable free radical, forming part of a polymer chain, characterized in that at least some of the rubber particles are in labyrinth form.

30

26. Composition comprising a matrix of vinylaromatic polymer surrounding particles of rubber and comprising a stable free radical and/or a
35 group which generates a stable free radical, forming part of a polymer chain, characterized in that at least some of the rubber particles are in onion form.

27. Composition comprising a matrix of vinylaromatic polymer
surrounding particles of rubber and comprising a stable free radical and/or a
group which generates a stable free radical, forming part of a polymer chain,
5 characterized in that at least some of the rubber particles are in capsule form.

28. Composition comprising a matrix of vinylaromatic polymer
10 surrounding particles of rubber and comprising a stable free radical and/or a
group which generates a stable free radical, forming part of a polymer chain,
characterized in that at least 95% of the rubber particles are in capsule form.

15

29. Composition according to any one of Claims 25 to 28,
characterized in that the vinylaromatic polymer is polystyrene.

20

30. Composition according to any one of Claims 25 to 28,
characterized in that the rubber is a homopolybutadiene.

25

30

35

5. ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

5 The invention relates to a process for preparing a composition
comprising a vinylaromatic polymer matrix and particles of rubber, the said
process comprising a step of polymerizing at least one vinylaromatic monomer
in the presence of a rubber comprising a group which generates a stable free
10 radical.

The process according to the invention makes it possible to obtain
morphologies other than salami morphologies, such as the labyrinth, onion or
15 capsule morphology, with the aim, for example, of enhancing the gloss of the
high-impact vinylaromatic polymer.

20

25

30

35

